

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-345097

(43)Date of publication of application : 12.12.2000

(51)Int.Cl.

C09D123/02
C09D 5/00
C09D 7/12
C09D123/08
C09D123/26
C09D191/06

(21)Application number : 11-158592

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 04.06.1999

(72)Inventor : TOKITA TAKU
SAKAI HIDENORI

(54) POLYOLEFIN ELASTOMER-BASED AQUEOUS COATING AGENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an aqueous coating agent which can form a coating film excellent in resistances to water, oil, and chemicals and in adhesion to many materials by incorporating a polyolefin elastomer and an acid-modified polyolefin and/or a higher fatty acid salt into the same and homogeneously dispersing solid components in an aqueous phase to give an aqueous dispersion.

SOLUTION: This aqueous coating agent is prepared by melt mixing and kneading a basic substance and water into a melt mixture comprising a polyolefin elastomer and an acid-modified polyolefin and/or a higher fatty acid salt in such an amount of water that the total water concentration is 3-25 wt.% to thereby neutralize and/or saponify at least part of the acid-modified polyolefin and/or the higher fatty acid salt and to thereby disperse solid components in an aqueous phase. Preferably, this coating agent is an aqueous dispersion containing the acid-modified polyolefin and/or the higher fatty acid salt in an amount of 0.5-30 pts.wt. based on 100 pts.wt. polyolefin elastomer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-345097

(P2000-345097A)

(43) 公開日 平成12年12月12日 (2000. 12. 12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
C 0 9 D 123/02		C 0 9 D 123/02	4 J 0 3 8
5/00		5/00	A
7/12		7/12	Z
123/08		123/08	
123/26		123/26	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平11-158592	(71) 出願人	000005887 三井化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成11年6月4日 (1999. 6. 4)	(72) 発明者	時田 卓 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井化学株式会社内
		(72) 発明者	酒井 英紀 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 三井化学株式会社内
		(74) 代理人	100075524 弁理士 中嶋 重光 (外1名) Fターム (参考) 4J038 CB041 CB142 CP032 CP042 JA44 MA02 MA08 MA10 NA04 NA12

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィン系エラストマー水性コーティング剤

(57) 【要約】

【課題】 廃棄焼却時に塩化水素ガス等の有害ガスを発生することがなく、耐水性、耐油性、耐薬品性に優れると共に各種材料との密着性に優れた被膜を形成することのできる水分散型の水性コーティング剤を提供する。

【解決手段】 水性コーティング剤は、(A) ポリオレフィン系エラストマー、(B) 酸変性ポリオレフィンおよび/または高級脂肪酸の塩、及び(C) 水を含有し、固形分が水相に均一に分散している水性分散体からなることを特徴とするポリオレフィン系エラストマー水性コーティング剤である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリオレフィン系エラストマー、

(B) 酸変性ポリオレフィンおよび／または高級脂肪酸の塩、および (C) 水を含有し、固形分が水相に均一に分散している水性分散体からなることを特徴とするポリオレフィン系エラストマー水性コーティング剤。

【請求項2】 前記ポリオレフィン系エラストマー

(A) 100重量部に対して、前記酸変性ポリオレフィンおよび／または高級脂肪酸の塩 (B) を0.5～30重量部の割合で含む水性分散体からなることを特徴とする請求項1に記載のポリオレフィン系エラストマー水性コーティング剤。

【請求項3】 前記ポリオレフィン系エラストマー

(A) を含む固形分濃度が10～70重量%であり、固形分粒子の平均粒径が0.1～5 μ mである水性分散体からなることを特徴とする請求項1または2に記載のポリオレフィン系エラストマー水性コーティング剤。

【請求項4】 前記ポリオレフィン系エラストマー

(A) が、エチレンと α -オレフィンおよび／またはジエンとからなる共重合体であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載のポリオレフィン系エラストマー水性コーティング剤。

【請求項5】 前記酸変性ポリオレフィンが、不飽和ジカルボン酸類で変性されたポリオレフィンワックスであることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載のポリオレフィン系エラストマー水性コーティング剤。

【請求項6】 前記 (A) ポリオレフィン系エラストマーと、(B') 酸変性ポリオレフィンおよび／または高級脂肪酸との熔融混練物に、塩基性物質と全体の水分濃度が3～25重量%となるように水を添加して熔融混練し、前記酸変性ポリオレフィンおよび／または高級脂肪酸の少なくとも一部を中和および／またはケン化して固形分を水相に分散させて得られる請求項1ないし5のいずれかに記載のポリオレフィン系エラストマー水性コーティング剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリオレフィン系エラストマーからなる水性コーティング剤に関する。より詳しくは、耐水性、耐油性、耐薬品性及び各種材料との密着性に優れた被膜を形成することができるポリオレフィン系エラストマー水性コーティング剤に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】 従来から種々の重合体の水性分散物が知られており、紙や繊維あるいはプラスチック成形品、木材、金属等の表面に塗布、乾燥させて樹脂被膜を形成させ、基材に耐水性、耐油性、耐薬品性等を付与したり、ヒートシール剤等の接着剤として使用されている。この様な水性分散物は、分散媒として水を使用しているため、引火性の問題、作業環境上の問題、取り扱い

性などの面から溶剤を分散媒に用いる溶剤型のものに比べて有利であり、幅広い分野で利用されている。

【0003】 なかでも見掛け上、固体状をしており、加水によって再分散化し水性分散液となるいわゆる粉末エマルジョンとして知られる水性分散物（以下本明細書においては水性分散体と言うことがある）は、水を全く含有しないか、あるいは低水分濃度のため、気温が低下しても凍結の心配がなく、包装や輸送も容易で、また貯蔵場所も狭くてすむという特長がある。さらにセメント、モルタル、石こうなど水との接触をきらう粉粒体との混合を直接行なうことができるという利点も有する。

【0004】 このような水性分散体を、できる限り添加剤を加えることなくかつエネルギー消費量を少なくした製造方法として、本出願人は、特公平5-39975号公報、特公平7-96647号公報に記載の方法を開示した。これは押出機等で特定の成分を熔融混練して、固形分を水性分散体に転相する方法であり、該水性分散体は見掛け上、固体状をしており、加水により固形分が水相中に均一に分散する特性を有している。

【0005】 ところで、食料品包装材、建材、織物等において、強度、ガスバリア性や防湿性が付与された製品では、フィルム、布、紙等の基材の表面に、樹脂として塩化ビニル系樹脂や塩化ビニリデン系樹脂を塗布して基材を被覆することが、従来から行われている。しかしながら、この塩化ビニル系樹脂や塩化ビニリデン系樹脂で被覆した製品は、廃棄焼却時に塩化水素を発生して焼却炉を傷める等の理由から、ポリオレフィン等の他の樹脂への代替が望まれている。

【0006】 一方、ポリオレフィン系は、元来難接着性の樹脂であるため、それを塗装、接着等のコーティングに用いるためには、ポリオレフィンを溶剤に溶解・分散して用いる必要があった。そのため、ポリオレフィンからなる、上記のような水分散型コーティング剤の要請が高まっている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、廃棄焼却時に塩化水素ガス等の有害ガスを発生することがなく、耐水性、耐油性、耐薬品性に優れると共に各種材料との密着性に優れた被膜を形成することのできる水分散型の水性コーティング剤を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、(A) ポリオレフィン系エラストマー、(B) 酸変性ポリオレフィンおよび／または高級脂肪酸の塩、及び (C) 水を含有し、固形分が水相に均一に分散している水性分散体からなることを特徴とするポリオレフィン系エラストマー水性コーティング剤が提供される。

【0009】 本発明のポリオレフィン系エラストマー水性コーティング剤は、前記ポリオレフィン系エラストマー (A) 100重量部に対して、前記酸変性ポリオレフ

インおよび／または高級脂肪酸の塩（B）が0.5～30重量部の割合で含まれる水性分散体からなることが好ましい。

【0010】また本発明のポリオレフィン系エラストマー水性コーティング剤は、前記ポリオレフィン系エラストマー（A）を含む固形分濃度が10～70重量%であり、固形分粒子の平均粒径が0.1～5 μ mである水性分散体からなることが好ましい。

【0011】本発明の好適なポリオレフィン系エラストマー水性コーティング剤においては、前記ポリオレフィン系エラストマー（A）が、エチレンと α -オレフィンおよび／またはジエンとからなる共重合体であることが望ましい。

【0012】また本発明の好適なポリオレフィン系エラストマー水性コーティング剤においては、前記酸変性ポリオレフィンが、不飽和ジカルボン酸類で変性されたポリオレフィンワックスであることが望ましい。

【0013】本発明によれば、前記（A）ポリオレフィン系エラストマーと、（B'）酸変性ポリオレフィンおよび／または高級脂肪酸との熔融混練物に、塩基性物質と全体の水分濃度が3～25重量%となるように水を添加して熔融混練し、酸変性ポリオレフィンおよび／または高級脂肪酸の少なくとも一部を中和して固形分を水相に分散させて得られる前記ポリオレフィン系エラストマー水性コーティング剤が提供される。

【0014】

【発明の実施の形態】以下に本発明のポリオレフィン系エラストマー水性コーティング剤を構成する各成分について詳細に説明する。

【0015】（A）ポリオレフィン系エラストマー本発明の水性分散体を構成するポリオレフィン系エラストマーは、低結晶性ないし非晶性のオレフィン系共重合体であり、所望によりジエンを含有していてもよい。X線回折法により測定される結晶化度は、50%以下、特に30%以下が好ましい。

【0016】該共重合体を構成するオレフィンとしては、エチレンのほかプロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1等の α -オレフィンをあげることができる。これらは単独でも、複数組み合わせ使用しても良い。

【0017】ジエンとしては、イソブレン、ブタジエン、ジシクロペンタジエン、ペンタジエン-1,4、2-メチルペンタジエン-1,4、ヘキサジエン-1,4、ジビニルベンゼン、メチリデンノルボルネン、エチリデンノルボルネン等があり、これらは単独でも、複数組み合わせ使用しても良い。

【0018】これらのオレフィン系共重合体のなかでも、エチレンと α -オレフィンおよび／またはジエンとのゴム状共重合体が好ましい。共重合体中のエチレン含量は、25～95モル%、特に50～95モル%が好ま

しい。ジエンを含有する場合、ジエン含有量は0.5～10モル%が好ましい。

【0019】ポリオレフィン系エラストマーとして具体的には、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・ブテン-1共重合体、プロピレン・ブテン-1共重合体、エチレン・プロピレン・ヘキサジエン-1,4共重合体、エチレン・プロピレン・ジシクロペンタジエン共重合体、エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体、エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体、エチレン・ブテン-1・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体、エチレン・ブテン-1・ジシクロペンタジエン共重合体、エチレン・ジシクロペンタジエン共重合体、エチレン・ブタジエン共重合体などを例示できる。

【0020】ポリオレフィン系エラストマーの極限粘度 $[\eta]$ （135℃デカリン溶液における極限粘度）は、0.5～2.0dl/gが好ましく、より好ましくは0.7～1.5dl/gである。

【0021】（B）酸変性ポリオレフィンおよび／または高級脂肪酸の塩

本発明の水性分散体を構成する成分の一つは、（B）酸変性ポリオレフィンの塩（B-1）および／または高級脂肪酸の塩（B-2）である。まず、酸変性ポリオレフィンの塩（B-1）について説明する。

【0022】酸変性ポリオレフィンの塩（B-1）は、ポリオレフィンの重合体鎖に結合したカルボン酸の塩の基（部分中和物ないし部分ケン化物のときはカルボン酸基を含む）を、樹脂1グラム当たり、-COO-基として0.05～5ミリモル、好ましくは0.1～4ミリモルの濃度で含むポリオレフィン系樹脂である。

【0023】酸変性ポリオレフィンの塩（B-1）は、例えば前記したような α -オレフィンなどからなるポリオレフィンに、中和されているか中和されていないカルボン酸基を有する単量体、および／またはケン化されているかケン化されていないカルボン酸エステル基を有する単量体を、グラフト共重合することにより得ることができる。場合によっては、グラフト共重合したものに、塩基性物質により中和反応またはケン化反応を行うことにより得ることができる。この際、樹脂中に中和もしくはケン化されていないカルボン酸基またはカルボン酸エステル基が共存する部分中和物ないし部分ケン化物であっても良い。

【0024】また酸変性ポリオレフィンの塩（B-1）は、該ポリオレフィンを構成するオレフィン単量体と、中和されているか中和されていないカルボン酸基を有する単量体、および／またはケン化されているかケン化されていないカルボン酸エステル基を有する単量体とを、グラフト共重合、ブロック共重合またはランダム共重合することにより得られる。場合によっては、共重合したものに、塩基性物質を用いて中和反応またはケン化反応を行

うことにより得ることもできる。この際、樹脂中に中和もしくはケン化されていないカルボン酸基またはカルボン酸エステル基が共存する部分中和物ないし部分ケン化物であっても良い。

【0025】上記酸変性ポリオレフィンの塩(B-1)を後中和または後ケン化により得る場合の原料となる重合体は、ポリオレフィンに、中和されているか中和されていないカルボン酸基を有する単量体、および／またはケン化されているかケン化されていないカルボン酸エステル基を有する単量体をグラフト共重合したものであるが、ポリオレフィンを構成する α -オレフィンなどの単量体と、中和されているか中和されていないカルボン酸基を有する単量体、および／またはケン化されているかケン化されていないカルボン酸エステル基を有する単量体とを共重合したものである。

【0026】中和されているか中和されていないカルボン酸基を有する単量体、およびケン化されているかケン化されていないカルボン酸エステル基を有する単量体としては、例えばエチレン系不飽和カルボン酸、その無水物またはそのエステルなどがあげられる。

【0027】ここでエチレン系不飽和カルボン酸としては(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸等、その無水物としてはナジック酸TM(エンドシス-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸)、無水マレイン酸、無水シトラコン酸等が、不飽和カルボン酸エステルとしては上記エチレン系不飽和カルボン酸のメチル、エチルもしくはプロピル等のモノエステルまたはジエステルなどが例示できる。これらの単量体は単独で用いることもできるし、また複数で用いることもできる。

【0028】上記の単量体から選ばれるグラフト単量体を被グラフト重合体にグラフト共重合して変性物を製造するには、従来公知の種々の方法を採用することができる。例えば、被グラフト重合体を溶融させ、グラフト単量体を添加してグラフト共重合させる方法、あるいは溶媒に溶解させグラフト単量体を添加してグラフト共重合させる方法などがあげられる。いずれの場合にも、前記グラフト単量体を効率よくグラフト共重合させるためには、ラジカル開始剤の存在下に反応を実施することが好ましい。

【0029】グラフト反応は通常60～350℃の温度で行われる。ラジカル開始剤の使用割合は被グラフト重合体100重量部に対して、通常0.01～10重量部の範囲である。ラジカル開始剤としては、有機ペルオキシド、有機ペルエステル、その他アゾ化合物などがあげられる。これらのラジカル開始剤の中でもジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3,2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、1,4-ビ

ス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン等のジアルキルペルオキシドが好ましい。

【0030】前記エチレン系不飽和カルボン酸、その無水物またはそのエステルの導入される量は、 $-COO-$ 基として、樹脂1グラム中に0.05～5ミリモル、好ましくは0.1～0.4ミリモルの範囲にある。

【0031】中和およびケン化に用いる塩基性物質としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニアおよびアミン等の水中で塩基として作用する物質、アルカリ金属の酸化物、水酸化物、弱塩基、水素化物、アルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、弱塩基、水素化物等の水中で塩基として作用する物質、これらの金属のアルコキシドなどをあげることができる。このような物質の例を以下に示す。

【0032】上記アルカリ金属としては、例えばナトリウム、カリウム等、アルカリ土類金属としては、例えばカルシウム、ストロンチウム、バリウム等をあげることができる。アミンとしては、例えばヒドロキシルアミン、ヒドラジン等の無機アミン、メチルアミン、エチルアミン、エタノールアミン、シクロヘキシルアミン等の有機アミンをあげることができる。

【0033】アルカリ金属およびアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、水素化物としては、例えば酸化ナトリウム、過酸化ナトリウム、酸化カリウム、過酸化カリウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、水素化カルシウム等をあげることができる。

【0034】アルカリ金属およびアルカリ土類金属の弱塩基としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素カルシウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウム等をあげることができる。アンモニアおよびアミン化合物としては、例えば水酸化アンモニウム、四級アンモニウム化合物例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、ヒドラジン水和物等をあげることができる。

【0035】塩基性物質により中和またはケン化されたカルボン酸塩あるいはカルボン酸エステル基としては、カルボン酸ナトリウム、カルボン酸カリウム等のカルボン酸アルカリ金属塩またはカルボン酸アンモニウムが好適であり、中でもカルボン酸カリウムが好ましい。

【0036】本発明の水性分散体を構成する他の成分は、高級脂肪酸の塩(B-2)である。高級脂肪酸の塩(B-2)としては、炭素数25～60の脂肪酸の塩が好ましく、より好ましくは炭素数25～40の脂肪酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アミンの塩が挙げられる。特に好ましいのは、モンタン酸のアルカリ金属塩である。

【0037】高級脂肪酸の塩(B-2)として炭素数25～

60の脂肪酸の塩、特に好ましくはモンタン酸ワックスの塩を用いれば、酸変性ポリオレフィン(B-1)を併用することなくポリオレフィン系エラストマーからなる水性分散体の固形分を水に均一に分散させることができる。

【0038】本発明の水性分散体を構成する高級脂肪酸の塩(B-2)は、高級脂肪酸の塩のほかに、高級脂肪酸及び／又は高級脂肪酸のエステルを含んでいても良い。エステルを構成するアルコール残基は、炭素数2～30であるものが好ましく、炭素数6～20であるものが特に好ましい。残基は直鎖状でも、分岐状でも差し支えない。炭素数が異なるものの混合体であっても良い。アルコール残基として具体的には、セチルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール等の高級アルコールの残基を挙げることができる。特にモンタン酸のエステルワックス、モンタンろうが好適である。

【0039】高級脂肪酸の塩(B-2)は、上記の酸を中和及び／又は該脂肪酸のエステルをケン化して得ることができる。この際、中和もしくはケン化されていない脂肪酸または脂肪酸エステルが共存する部分中和物ないし部分ケン化物であっても良い。中和及びケン化に用いることのできる塩基性物質は、前記の酸変性ポリオレフィン(B-1)で挙げたものと同様なものを例示できる。

【0040】本発明の水性分散体は以上の構成のものに、さらに水を含むものであるが、水分含有量は全体当たり、すなわち水性分散体中3～25重量%とすることが好ましい。また、本発明の水性分散体には、必要に応じて、界面活性剤、有機溶剤、油などの添加剤成分が添加される。以下これらの添加剤成分について説明する。

【0041】添加剤成分

界面活性剤としては、たとえば、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物のナトリウム塩、クレゾール・シェファー酸ホルムアルデヒド縮合物のナトリウム塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム塩、リグニンスルホン酸カルシウム塩、メラニン樹脂スルホン酸ナトリウム塩、特殊ポリアクリル酸塩、グルコン酸塩、オレフィン・マレイン酸コポリマー、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩、金属石鹸(Zn、Al、Na、K塩)、オレイン酸カリウム塩、オレイン酸ナトリウム塩、ステアリン酸カリウム塩、ステアリン酸ナトリウム塩、牛脂酸カリウム塩、牛脂酸ナトリウム塩、及びステアリン酸トリエタノールアミン塩等のスルホン酸またはカルボン酸型のアニオン系界面活性剤；

【0042】また、脂肪酸モノグリセライド、ソルビタン脂肪酸エステル、シュガー脂肪酸部分エステル、ポリグリセリン脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸部分エ

ステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アミン、ポリオキシエチレン(硬化)ヒマシ油、ポリオキシエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン・ブロックポリマー、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、及びメチルセルロース等の非イオン(ノニオン)系界面活性剤が挙げられる。

【0043】これらの界面活性剤は1種または2種以上を混合して使用することができる。これらの界面活性剤の内、より安定な水分散体が得られるために、アニオン系界面活性剤を用いることが好ましく、その中でも、高級脂肪酸類が好ましく、特に炭素原子数10～20の、飽和または不飽和の高級脂肪酸の塩、特にアルカリ金属塩が好ましい。具体的には、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、マーガリン酸、ステアリン酸、アラキシン酸、リンデン酸、ツズ酸、ペトロセリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸、アラキドン酸、牛脂酸等のアルカリ金属塩などがあげられる。

【0044】また、本発明の水性分散体に必要に応じて加えられる界面活性剤には、塩基処理によって界面活性剤となる界面活性剤前駆体の有機化合物、たとえば、塩基処理によってアニオン系界面活性剤となる有機化合物などを用いても良い。

【0045】添加剤成分としての有機溶剤は、ポリオレフィン系エラストマー(A)および酸変性ポリオレフィンおよび／または高級脂肪酸の塩(B)を溶解(ないしは膨潤)できるものであればよく、たとえばベンゼン、トルエン、キシレン、スチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン等の芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素、トリクロロエチレン等のハロゲン化炭化水素が例示できる。

【0046】この有機溶剤は、最終製品の水性分散体中に含有されるものであってもよく、また最終水性分散体から、蒸留、共沸蒸留等の手段で除去されるものであってもよい。たとえば蒸留によって除去する場合には、有機溶剤の沸点は100℃以下であることが望ましい。この有機溶媒は、ポリオレフィン系エラストマー(A)を膨潤ないし部分的に溶解させるものであり、従来の溶媒法と異なり著しく少量で用いられる。

【0047】添加剤成分として用いられる油(天然油ないし合成油)としては、スピンドル油、マシン油等の鉱物系潤滑油；流動パラフィン、電気絶縁油、プロセスオイル等の鉱物油；アルキルベンゼン油、ジオレフィン油、ジエステル油、アルキルナフテネート油等の合成油；ヒマシ油、アマニ油、ナタネ油、ヤシ油、トール油等の植物油等が使用される。これらの油剤は、樹脂固形分中に安定保持される上で、200以上の数平均分子量を有するものが好ましい。

【0048】水性分散体

本発明の水性分散体は、電気抵抗値が通常 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、その多くは $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下という低い値を示すこと、固形分が水相中に均一に分散することからも連続相が水である分散体であることが推定される。なお、ここで電気抵抗値の測定は、1 cm立方の絶縁体容器中の向い合う両内側に1 cmの電極を貼り、分散体を圧入した後に電極間の抵抗値を交流式抵抗測定器で60 Hzにより測定できる。

【0049】水性分散体の分散状態は、分散体を冷水中に投じ、タービン翼を有する通常の攪拌機で攪拌した後に、分散液を100 mesh程度の金網で口過することと分散液中の粒子を顕微鏡で観察することによって確認できる。本発明の分散体は、水に分散させた状態では、実質的に球状粒子であり、その平均粒径は0.1~5 μm の範囲にある。この粒径はマイクロトラックを用いて測定できる。

【0050】本発明の水性分散体において、前記各成分は一定の量比の範囲で含有されることが望ましい。すなわち、ポリオレフィン系エラストマー(A)100重量部に対して、酸変性ポリオレフィンおよび/または高級脂肪酸の塩(B)は0.5~30重量部、好ましくは1~20重量部含まれることが望ましい。

【0051】本発明の水性分散体に、所望により添加される界面活性剤または塩基処理によって界面活性剤となる有機化合物は、ポリオレフィン系エラストマー(A)100重量部当たり0.1~40重量部、特に0.2~20重量部の量で配合するのがよい。また、所望により添加される有機溶剤の配合量は、ポリオレフィン系エラストマー(A)100重量部当たり10~1000重量部、特に20~700重量部の範囲が望ましい。また、所望により添加される油は、ポリオレフィン系エラストマー(A)100重量部当たり10~500重量部、特に20~300重量部の量比で存在させるのがよい。

【0052】また、本発明の水性分散体では、水分含有量が水性分散体全体に対して3~25重量%、好ましくは3~20重量%である。水分含有量が3重量%未満では、転相(水により樹脂固形分が連続相から分散相に変わること)が起こり難く、好適な水性分散体が得られない。また25重量%を超えると、水性分散体が流動性を持つようになる。つまり、3~25重量%の範囲にすることにより、見掛け上固体の水性分散体とすることができ。

【0053】水性分散体の製造方法

上記のような水性分散体は、前記(A)ポリオレフィン系エラストマーと、(B)酸変性ポリオレフィンおよび/または高級脂肪酸の塩との熔融混練物に、水を所定の濃度になるように添加してさらに熔融混練することにより得ることもできるが、本発明では、後中和または後ケン化によって酸変性ポリオレフィンおよび/または高級

脂肪酸の塩とする製造方法が好ましい。

【0054】すなわち、本発明の水性分散体は、前記(A)ポリオレフィン系エラストマーと、(B')酸変性ポリオレフィンおよび/または高級脂肪酸との熔融混練物に、塩基性物質と水を添加して熔融混練し、前記酸変性ポリオレフィンおよび/または高級脂肪酸の少なくとも一部を中和して固形分を水相に分散させて得られる。このとき、水は分散体全体の水分濃度が3~25重量%となるように添加されることが好ましい。

【0055】ここで添加される(B')酸変性ポリオレフィンおよび/または高級脂肪酸は、塩基処理によって、ポリオレフィンの重合体鎖に結合したカルボン酸の塩の基(部分中和物ないし部分ケン化物のときはカルボン酸基を含む)を、樹脂1グラム当たり、-COO-基として0.05~5ミリモル、好ましくは0.1~4ミリモルの濃度で生成し得る酸変性ポリオレフィン、および/または、全脂肪酸またはそのエステル60~150%、好ましくは80~130%が中和またはケン化されて脂肪酸の塩を生成し得る高級脂肪酸である。

【0056】また、必要に応じて、界面活性剤もしくは塩基処理によって界面活性剤となる有機化合物、有機溶剤、油などの添加剤が、前記(A)ポリオレフィン系エラストマーと、(B')酸変性ポリオレフィンおよび/または高級脂肪酸とに加えられて熔融混練されても良い。

【0057】本発明の水性分散体の製造方法に利用できる熔融混練手段としては、ニーダー、バンバリーミキサー、押出機など公知の方法が挙げられるが、中でも押出機、特に多軸スクリュウ押出機を用いて製造するのが好ましい。以下、押出機を用いる例で説明するが、他の熔融混練手段を用いる場合にも、適宜応用され得る。

【0058】本発明の方法の実施に好適に使用される装置を図1により説明する。第1図において、押出機1はバレル2とバレル内に設けられた二軸スクリュウ3a、3bとを備えており、その一方の端部にはポリオレフィン系エラストマー(A)及び酸変性ポリオレフィンおよび/または高級脂肪酸(B')或いは更に必要あれば界面活性剤ないしその前駆物質、有機溶剤、油などを供給するためのホッパー4が設けられ、また押出機1の途中には水或いは塩基性物質の水溶液を供給するための供給口5が設けられている。更に、押出機1の他方の端部、即ち押出口には冷却装置6が設けられている。冷却装置6は、例えば冷却用媒体を通すためのジャケットを備えたスタティックミキサーであってもよい。

【0059】水性分散体の製造は、まず疎水性のポリオレフィン系エラストマー(A)及び酸変性ポリオレフィンおよび/または高級脂肪酸(B')、或いは更に必要に応じ界面活性剤、有機溶剤、油剤等をホッパー4から供給し、これらの成分を熔融混練する。熔融混練時の温度は、使用する樹脂のうちの最も高い融点もしくは軟化

点以上、好ましくは溶融粘度が 10^6 ポイズ以下、特に 10^5 ポイズ以下になる温度以上である。また有機溶剤や油を併用する場合には重合体の融点もしくは軟化点以上の温度である必要はなく、組成物の溶融粘度が上記範囲となる条件下であればよい。

【0060】次いで、押出機1内のバレル2とスクリー3a、3bとの空隙部の溶融物が充填されている部分に、供給口5から水或いは塩基性物質の水溶液を添加する。空隙部の溶融物が充填されているかは、その部分の背圧や、樹脂押出量当たりの押出機の動力（比エネルギー）により確認できる。水或いは塩基性物質の水溶液を添加した後、添加混合物の溶融混練を続行し水性分散体への転相を行わせる。

【0061】形成される水性分散体は冷却装置6で水の沸点よりも低い温度に冷却され、安定な水性分散体の形で取出される。なお、水性分散体の冷却は、これを系外に取出す場合にのみ必要であり、この水性分散体を系外に取出すことなく、引続き後処理、化学反応等の用途に使用する場合には冷却する必要はない。ここで得られる水性分散体には、さらに水分を添加してもよい。

【0062】溶融混練し製造された水性分散体は、その後室温またはそれ以下まで自然にまたは人工的に冷却される。この時に分散粒子は固化し、安定な分散物となる。溶剤を用いた場合には、必要により蒸発等の手段でこれを除去してもよい。

【0063】この分散体或いはその加水物の製造にあたっては、通常水性分散物に使用することのできる各種副資材たとえばアニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤などの分散剤、乳化剤、安定化剤、湿潤剤、増粘剤、起泡剤、消泡剤、凝固剤、ゲル化剤、老化防止剤、軟化剤、可塑剤、充填剤、着色剤、付香剤、粘着防止剤、離型剤などを併用してよい。

【0064】また、本発明の水性分散体は、上記で得られた水性分散体に架橋処理をして、ポリオレフィン系エラストマー（A）の分子鎖中に、架橋結合を形成してもよい。架橋処理は、水性分散体中に、多官能性モノマーを配合し、電離性放射線架橋や有機過氧化物架橋等の公知の方法により行うことができる。

【0065】ここで多官能性モノマーとしては、例えば2以上のエチレン系不飽和結合、特にビニル結合等を有するモノマーが好適に使用され、具体的には、ジビニルベンゼン、テトラメチレンジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,2,4-トリビニルシクロヘキサン、テトラアリロキシエタン等を例示できる。多官能性モノマーは、ポリオレフィン系エラストマー100重量部に対して、通常0.1～20重量部、好ましくは0.3～5重量部の割合で用いられる。

【0066】電離性放射線架橋では、電離性放射線として α 線、 β 線、 γ 線、電子線、X線等のいずれを用いても良く、照射線量は通常1～50メガラド程度である。

【0067】有機過氧化物架橋は、水性分散体中に過氧化物を均一に分散させた後、過氧化物の分解温度以上に加熱する方法で、用い得る過氧化物としては、1,1-ビス(1-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、1-ブチルパーオキシビバレート、1-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、p-クロロベンゾイルパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、イソブチルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ(2-エチルヘキシル)パーオキシカーボネートなどが例示される。

【0068】過氧化物の使用量は、ポリオレフィン系エラストマー100重量部当たり、通常0.1～20重量部、好ましくは1～10重量部である。また、架橋度は特に限定されず、用途に応じて適宜選択される。

【0069】以上の様にして製造された本発明の水性分散体は、コーティング材として各種材質の表面の被膜形成に応用される。被コーティング物の材質、形状は、木、紙、樹脂、金属、ガラス、セラミックなどの材質、フィルム、シート、繊維、不織布、中空成形体などの形状のものに特に制限されることなく適用できる。

【0070】金属基材上にコーティングする被膜形成方法について次に説明する。被膜（コーティング層）の形成は、金属基材上に前記水性分散体組成物を塗布し、乾燥、硬化させて行われる。水性分散体組成物の塗布には、スプレー、カーテン、フローコーター、ロールコーター、刷毛塗り、浸漬等のいずれの方法によっても行なうことができる。水性分散体組成物を塗布した後の乾燥は、自然乾燥によっても良いが焼付けを行なうのが好ましい。焼付けは、80～250℃で20秒～10分間加熱することにより行い、被膜が形成される。この被膜の形成工程において、水性分散体組成物がほとんど有機溶媒等を含有していないものであるため、製造工程の作業環境を良好に保つことができるという利点がある。

【0071】被膜の厚さは、積層体の用途、使用する水性分散体組成物等によって適宜選択されるため特に限定されるものではないが、通常、水性分散体組成物を塗布した後の乾燥時の塗膜割れを抑えるために、0.5～20 μ m、特に1～10 μ mの厚さが好ましい。

【0072】本発明のポリオレフィン系エラストマー水性コーティング剤は、分散粒子の平均粒径が0.1～5 μ mと微細で、しかも高濃度であり、各種材料に塗工した場合に得られる被膜が、防湿性、撥水性、紙・金属・木・繊維（天然繊維、合成繊維、無機繊維）・不織布への熱接着性、無機粒子の結着性、熱転写性、強度、耐摩耗性、耐衝撃性、耐候性、耐溶剤性、耐水性、柔軟性に優れている。また他の水性コーティング剤に添加して上記の性能を改良する用途にも使える。

【0073】また、本発明のポリオレフィン系エラストマー水性コーティング剤の粒子は、上記した架橋剤、例えば多官能性不飽和化合物と過酸化物の組合せたものにより架橋処理を行って架橋水性分散体粒子にすることができる。この架橋水性分散体粒子の架橋度は架橋剤の量により制御でき、たとえば架橋度を高くするとゴム弾性を有していて、加熱処理によっても粒子状の形状を保持するような水性分散体粒子が得られる。

【0074】この様な本発明のポリオレフィン系エラストマー水性コーティング剤は、紙コーティングによる壁紙用バインダー、繊維用コーティング剤（繊維、布、ネットの強度増大、吸湿性、撥水性改良、防水性付与）、各種繊維（ポリアミド繊維、ポリエステル繊維、ガラス繊維、炭素繊維、セラミック繊維等）の集束用コーティング剤、滑剤、紙・不織布・滅菌紙の目止め及び熱接着用コーティング剤、紙・フィルムのヒートシール用コーティング剤、接着剤用材料、インキ・塗料のバインダー、セラミック用バインダー、ニッケル-水素電池、リチウム電池等の二次電池の電極用バインダー、熱転写リボン用コーティング剤、インクジェットプリンター用紙及びフィルムのコーティング剤、感熱紙用コーティング剤、自動車用塗料の耐チッピング性改良剤、フロアーポリッシュ用添加剤、フィルム用耐ブロッキング性改良剤、分散剤等に使用される。

【0075】本発明のポリオレフィン系エラストマー水性コーティング剤にはさらに、必要に応じて、例えば、被膜性能を向上させるための水溶性メラミン樹脂、水性アクリル樹脂、水性ポリカルボジミド；分散体の安定性を向上し、粘度を調整するためのポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルエーテル、ポリエチレンオキサライド、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等の有機増粘剤、二酸化ケイ素、活性白土、ベントナイト等の無機増粘剤；水性分散体の安定性を向上させるためのノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、あるいは水溶性多価金属塩類；その他の防錆剤、防かび剤、耐候安定剤、耐熱安定剤、難燃剤、発泡剤、消泡剤；チタン白、ベンガラ、フタロシアニン、カーボンブラック、パーマネントイエロー等の顔料；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、タルク、水酸化アルミニウム、硫酸カルシウム、カオリン、雲母、アスベスト、マイカ、ケイ酸カルシウム等の充填剤などを、本発明の目的を損なわない範囲で添加しても良い。

【0076】

【発明の効果】本発明の水性分散体は、耐水性、耐油性、耐薬品性に優れると共に各種材料との密着性に優れた被膜を形成することができるので、紙、繊維、木材、金属、プラスチック成型品などの基材表面に塗布乾燥させて樹脂被膜を形成させ、基材に耐水性、耐油性、耐薬

品性、耐食性を付与したり、ヒートシール剤として機能する。また、本発明の水性分散体は、廃棄焼却時に塩化水素ガス等の有害ガスを発生することがないので、環境汚染の問題が無い。また、本発明の水性分散体は、溶融混練するだけで簡単に製造できる。

【0077】

【実施例】（製造例）ポリオレフィン系エラストマーとして、エチレン・プロピレン・ターポリマー（三井化学株式会社製X3012）100重量部に対して、酸変性ポリオレフィンとして、無水マレイン酸変性ポリエチレンワックス（グラフト量：3重量%、 $-COO-$ 基：0.67ミリモル/g-重合体）10重量部およびオレイン酸カリウム2重量部を混合し、2軸スクリー押出機（池貝鉄工製PCM-30 L/D=20）のホッパーより3000g/時間の速度で供給して190℃で溶融混練し、同押出機のベント部に設けた供給口より水酸化カリウムの18.7%水溶液を123g/時間の割合で連続的に供給し、加熱温度200℃で連続的に押出した。

【0078】押出された溶融混練物は同押出機出口に設置したジャケット付きスタティックミキサーで90℃まで冷却し、さらに80℃の温水中に投入し固形分濃度47重量%になるように調整し、水性分散体を得た。得られた水性分散体の平均粒径は、マイクロトラックで測定したところ0.5 μ mであった。

【0079】（実施例1）

〔ガラスファイバー用コーティング剤〕平均繊維径13 μ mのEガラスフィラメントの2000本を一束としたロービングを400℃のオープン中に5分間保持した後取り出し、このロービングを、上記製造例の水性分散体にアミノイソプロピルトリエトキシシランを加えた混合液に浸漬した後130℃で乾燥した。次いで角形金型中にガラス繊維含量が約70重量%になるように、ポリプロピレンフィルム層と、処理したガラスロービングを一方方向に引き揃えて並べた層を交互に16層積層したものを載置し、角形金型を250℃に加熱した後、金型の上下方向から20kg/cm²の圧力を加えて積層板を成形した。加熱された金型を1℃/分で徐冷した後、成形板を取り出し、この板から曲げ試験片を切り出して強度を測定した（測定法：ASTM D790準拠）。その結果、曲げ強度は60kg/mm²、曲げ弾性率は4600kg/mm²であった。

【0080】（比較例1）実施例1で用いたロービングに水性分散体の塗布を行わなかったほかは、実施例1と同様にして積層板を成形し曲げ強度測定を行った。その結果、曲げ強度は30kg/mm²、曲げ弾性率は4000kg/mm²であった。

【図面の簡単な説明】

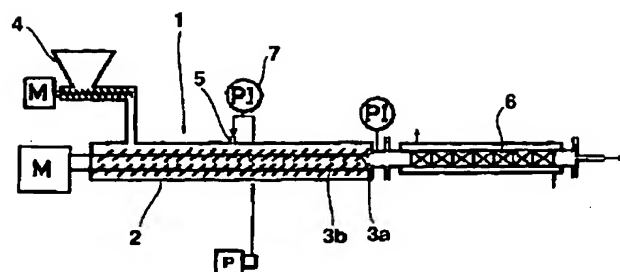
【図1】本発明に係る製造方法の実施に使用される混練装置の側面配置図である。

【符号の説明】

- 1 押出機
- 2 バレル
- 3 a、3 b スクリュー
- 4 ホッパー

- 5 水の供給口
- 6 冷却装置
- 7 圧力計

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷
C 0 9 D 191/06

識別記号

F I
C 0 9 D 191/06

テ-マ-コ-ド (参考)